

## 4Pp120 多孔性配位高分子のベンゼン吸着による細孔収縮型構造相転移 (京大院工<sup>a</sup>, JASRI<sup>b</sup>) 松田亮太郎<sup>a</sup>、堀毛悟史<sup>a</sup>、北浦良<sup>a</sup>、北川進<sup>a</sup>、 高田昌樹<sup>b</sup>

【序】金属と有機架橋配位子とで構成され、安定な骨格を有する多孔性配位高分子は均一かつ大きなマイクロ孔を有している。近年この多孔性配位高分子は、その空孔を利用した分子吸着機能を有する材料として盛んに研究が行われている。多孔性配位高分子のマイクロ孔は一般的なマイクロ孔材料であるゼオライトに比べ骨格が柔軟であり、これまでに吸着に伴い細孔及び骨格が拡大するもの、あるいは細孔の形成とゲスト分子の吸着とが同時に起こるものが見出されている<sup>1,2)</sup>。このような現象は錯体を形成する配位結合や水素結合の「やわらかさ」に由来する性質であり、多孔性配位高分子に特徴的な性質として非常に興味深いものである。一方、吸着に伴って骨格の“収縮”を示す現象はほとんど知られていない。もし多孔性配位高分子の細孔がゲスト分子の吸着によって収縮するのであれば、多孔性配位高分子はその骨格構造を自在に拡大、縮小させてゲスト分子を取り込みうるが示され、多孔性配位高分子の新たな機能の可能性が期待できる。またこのような柔軟な多孔性配位高分子のマイクロ孔中に誘導適合型で吸着したゲスト分子は細孔壁に強く束縛された特異的な状態をとっていることが予想され、その物性を解明することは非常に興味深い。今回、我々はピラードレイヤー型多孔性配位高分子 CPL-2; [Cu<sub>2</sub>(pzdc)<sub>2</sub>(bpy)] (pzdc = pyrazinedicarboxylate; bpy = 4,4'-bipyridine) にゲスト分子としてベンゼンを吸着させ、その構造変化とゲストの運動状態の解明を試みた。

【実験】Sodium Pyrazinedicarboxylate (Na<sub>2</sub>pzdc)と、過塩素酸銅(II)の水溶液にピラー配位子(bpy)の水/エタノール混合溶液を滴下、攪拌させてピラードレイヤー型多孔性配位高分子(CPL-2)を合成した。続いて 77K における窒素吸着測定及び 293K におけるベンゼンの吸着測定を吸着測定装置 BELSORP-18 を用いて定容法で行った。またゲスト吸着前後の構造を明らかにするために SPring-8 の BL02B2 ラインに於いて、高輝度放射光(波長 0.8 )と大型デバイセラーカメラを用いて粉末 X 線回折測定を行った。測定は 393K で減圧乾燥させたゲストフリーのサンプルの測定を行った後、サンプルへ 1kPa のベンゼンの蒸気を導入し、393K から室温まで温度を変化させて測定を行った。さらに吸着されたベンゼンの運動状態に関する情報を得ることを目的に CPL-2 に重水素化ベンゼン *d*-6 を吸着させ、293K から 173K までの重水素 NMR 測定を行い、各温度におけるスペクトルおよび縦緩和時間 *T* を得た。

### 【結果と考察】

77K における窒素吸着測定の結果、CPL-2 は約 5 の均一なマイクロ孔を有していた。またベンゼンは相対圧 0.1 以下で急激に吸着されており、このことからベンゼンは CPL-2 に形成された細孔へマイクロ孔吸着に特徴

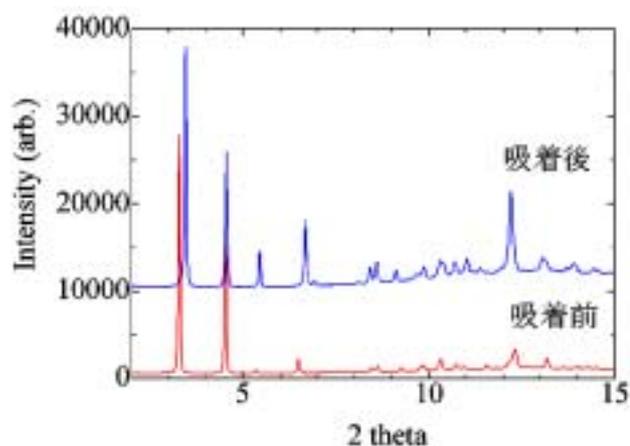


図1 393K における CPL-2 の放射光(波長 0.8 )による粉末 X 線回折パターン

的な、強い相互作用をうけ吸着されることがわかった。

粉末 X 線回折測定の結果を図1に示す。最低角に現れる反射(020)は乾燥サンプルに比べベンゼンを吸着させた後、大きく高角側にシフトしており、ベンゼンの吸着により  $b$  軸が収縮していることがわかった。また Le Bail 法により精密化した格子定数の値と単位格子体積を表1

表1 ベンゼン吸着前後の CPL-2 の格子定数と体積

	吸着前	吸着後
$a$	4.716	4.771
$b$	27.83	26.07
$c$	10.89	10.95
$\beta$	96.10	96.56
$V^3$	1421	1353

に示す。 $b$ 軸に関して 6.3%、体積に関して 4.8%それぞれベンゼンの吸着後に値が減少している事がわかった。このことは CPL-2 がベンゼンを吸着するのに伴って、その骨格を誘導適合的に収縮させ、全体構造を安定化しているものと考えられる。またそれぞれの粉末 X 線回折パターンに対して Rietveld 法によるパターンフィッティングを行い、構造解析を行った(図2)。ゲストのベンゼンはチャンネルひとつに対して 2 分子が取り込まれ、交互に整然と配列していることがわかった。

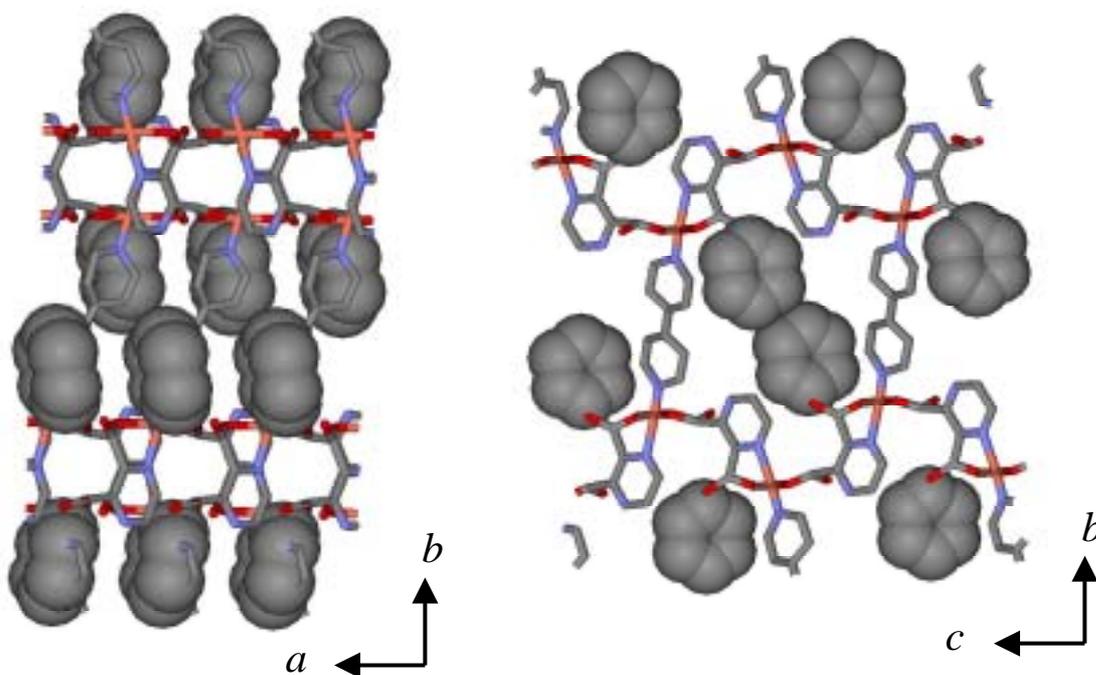


図2 ベンゼン吸着後の CPL-2 の構造

続いて CPL-2 に重水素化ベンゼンを吸着させ、重水素 NMR 測定を行った結果、293K の室温においても取り込まれたゲスト分子のベンゼンは強い束縛状態にあり、6 回軸まわりの異方的な運動しか許されていないことがわかった。このことは CPL-2 に取り込まれたベンゼンは骨格の収縮により細孔壁から強い束縛を受け、通常バルクの液体とは異なり固体に近い状態にあると考えられる。

- 1) Kitaura, R.; Kitagawa, S. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 133-135
- 2) Kitaura, R.; Kitagawa, S. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 428-431